**Jahrgang I** **Heft 3/4**
1923 Seite 33 - 62

# MIKROCHEMIE

Zeitschrift
für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik.

Redaktionelle Leitung:
**Dr. ROBERT STREBINGER**
Privatdozent an der Technischen Hochschule in Wien.

Redaktion und Administration: **Wien, XIX/$_2$ Eroicagasse 19.**
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor **H. AMBRONN** (Jena), Professor **J. C. BOCK** (Milwaukee U. S. A.), Professor **H. CRANNER** (Aas, Norwegen), Dr. **O. DAFERT** (Wien), Professor **G. DENIGÉS** (Bordeaux), Professor **A. ECKERT** (Tetschen-Liebwert), Professor **F. EHRENHAFT** (Wien), Professor **F. EMICH** (Graz), Dr. **F. FEIGL** (Wien), Professor **E. FREUND** (Wien), Dozent **R. GRENGG** (Wien), Professor **W. HABERFELD** (Sao Paolo, Brasilien), Professor **H. KASERER** (Wien), Dr. **J. KISSER** (Wien), Dozent **G. KLEIN** (Wien), Professor **H. KLEY** (Delft, Holland), Dozent **L. KOFLER** (Wien), Dozent **H. LIEB** (Graz), Dr. **A. MAYRHOFER** (Wien), Professor **H. MOLISCH** (Sendai, Japan), Professor **L. MOSER** (Wien), Professor **F. PANETH** (Berlin), Dozent **V. PATZELT** (Wien), Professor **W. PAULI** (Wien), Dr. **H. PETTERSON** (Goeteborg, Schweden), Professor **E. PHILIPPI** (Wien), Professor **F. PREGL** (Graz), Professor **E. PRIBRAM** (Wien), Professor **O. RICHTER** (Brünn), Dozent **P. SAXL** (Wien), Professor **H. SIEDENTOPF** (Jena), Professor **R. WASICKY** (Wien), Professor **F. ZARIBNICKY** (Wien), Professor **R. ZSIGMONDI** (Göttingen).

Die Zeitschrift erscheint in zwangloser Folge, mindestens sechsmal im Jahre, aber in Heften von verschiedenem Umfange.

Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse Nr. 21.

# Inhalt:

Seite

Vorwort . . . . . I—IV

**Originalabhandlungen:**

O. Werner: Die mikrochemische Charakterisierung der wichtigsten α-Monoaminosäuren . . . . . 33

L. Rosenthaler: Kleine mikrochemische Beiträge . . . . 47

J. Hellmann: Methode der Mikromaßanalyse am Objektträger . . . . . 48

A. Brukl: Die mikro-maßanalytische Bestimmung des Arsens, Antimons und Eisens . . . . . 54

R. Strebinger: Zur Mikro-Schwefelbestimmung . . . . . 58

**Referate** . . . . . 59

**Bücherschau.**

Der stete Ausbau der Mikrochemie und die zum Durchbruche gelangende Erkenntnis der großen Vorzüge mikrochemischer Arbeitsweisen, insbesondere hinsichtlich Zeit-, Material- und Arbeitsersparnis, haben es mit sich gebracht, daß auf allen Gebieten der chemischen Untersuchungstechnik immer mehr und mehr Mikromethoden zur Anwendung kommen. Es ist noch nicht allzulange her, daß man der Mikroanalyse im allgemeinen skeptisch gegenüberstand und daß man ihren Anwendungsbereich auf jene Fälle beschränkt sehen wollte, in denen Materialmangel die üblichen Makromethoden zur Ausschaltung zwang; heute muß bereits für viele Teilgebiete der Analyse dieser Standpunkt als überwunden bezeichnet werden, da die Mikromethoden wegen ihrer Exaktheit bei ungleich rascherer Durchführung schon vor vielen Makromethoden den Vorzug verdienen. Da die von den verschiedenen Forschern, wie Chemikern, Mineralogen, Botanikern, Ärzten, Pharmazeuten, Geologen usw. gemachten Erfahrungen an den verschiedensten, nicht immer leicht zugänglichen Stellen veröffentlicht werden, so erscheint es zweckmäßig, alle diese einschlägigen Arbeiten an einer Zentralstelle zu sammeln und dadurch einerseits den Fachgenossen leichter zugänglich zu machen und anderseits durch erleichterten gegenseitigen Gedankenaustausch befruchtend auf diesen Zweig der Wissenschaft zu wirken. Die vorliegende Zeitschrift stellt es sich nun zur Aufgabe, durch Originalarbeiten, ausführliche Referate — nach Möglichkeit Autorreferate — Bücherbesprechungen, dieses angedeutete Ziel zu erreichen und es wird unser Bestreben sein, die Zeitschrift „Mikrochemie" dadurch zum Zentralarchiv aller auf diesem Gebiete in Betracht kommenden Publikationen auszugestalten, so daß dieselbe für Interessenten von dauerndem Werte bleiben wird.

Das aus Vertretern der verschiedensten Forschungsgebiete: Chemie, Pharmacie, Pflanzenphysiologie, Humanmedizin, Veterinärmedizin, Mineralogie, Geologie, Physik, Agrikulturchemie usw. bestehende Reaktionskomitee richtet an alle Fachgenossen die Bitte, unsere Arbeit durch Zusendung von Originalarbeiten und ausführlichen Referaten zu erleichtern, wobei wir betonen, daß über speziellen Wunsch des Autors, Originalarbeiten auch in englischer, französischer und italienischer Sprache gebracht werden, in welchem Falle der betreffenden Arbeit ein ausführliches Referat in deutscher Sprache angeschlossen wird, sonst werden fremdsprachige Originalabhandlungen in fachmännischer deutscher Uebersetzung zur Veröffentlichung gebracht.

Für das Redaktionskomitee:

Privat-Dozent Dr. Strebinger

The continual development of Microchemistry and the understandig breaking through of the great superiority of microchemical working methods, particularly with regard to the savings of time, material and work, have effected that more and more micromethods are applied to all the ranges of chemical examinations. It is not very long ago that on the whole one faced sceptically microanalysis and that they would restrain its sphere of applying to those cases in which want of material forced to remove the usual macromethods; to day this point of view must be denoted as overcome in many partial spheres of analysis, as micromethods already merit to be preferred to many macromethods for their exact ness with an incomparably quicker execution. Unfortunately the experiences made by several searchers as chemists, mineralogists, botanists, physicians, pharmaceutists, geologists etc. are published in passages not always easily accessible, so that it seems opportune to collect all the works referring to these matters in a central place ond through it on one side to make them easier accessible to the fellow-workers and on the other side to act fructifying for this branch of science by a facilitated mutual exchange of thoughts.

Now the periodical lying before undertakes the task to attain this indicated aim by original treatises, detailed reports — if possible autoreports — discussions of books and we shall endeavour to develop through it the periodical „Microchemistry" to the central archives of all the publications taken into consideration in these ranges; so that it will have an everlasting value for all the parties concerned.

The editorial staff composed of representatives of the diverse ranges as chemistry, pharmacy, physiology of plants, medicine, veterinary science, mineralogy, geology, physics, agricultural-chemistry etc., invites all the colleagues to facilitate our work by sending original essays and detailed reports, whereat we accentuate that in case of the author's special desire original essays are also published in English, French and Italian; in this case s detailed report in the German tongue is annexed to the essay; otherwise original reports of foreign languages are published in a professional German translation.

For the editorial staff:

University Teacher Dr. Strebinger.

Il continuo svolgimento della microchimica e la conoscenza spuntante dei grandi pregi dei metodi di lavoro microchimici, specialmente riguardo al risparmio di tempo, di materiale e di lavoro hanno causato che su tutti i campi delle ricerche chimice micrometodi sono applicati sompre più. Non è ancora molto tempo che si era generalmente scettico contro la microanalisi e che si voleva limitare il suo ambito di applicazione a quei casi, nei quali mancanza di materiale forzava a prescindere dai macrometodi; oggi questo punto di vista è già vinto per molte parti dell' analisi, perché i micrometodi meritano già di essere preferiti a molti macrometodi a causa della loro esatezza con una esecuzione incomparabilmente piu rapida. Purtroppo le esperienze fotte da moltissimi scienziati come chimici, mineralogi, botanichi, medici, scienziati, farmaceutici, geologi e cosi via via sono pubblicate nei passi piu differenti non sempre facilmente accessibili, così che pare opportuno di raccogliere tutti i scritti relativi in un centro e con questo da una parte di farli più accessibili ai colleghi e d' altra parte di fecondare questo ramo della scienza per un facilitato cambio reciproco di pensieri. La rivista presente si propone il compito di raggiungere questo fine accenato per scritti originali relazioni dettagliate — per quanto possibile autorelazioni —, discussioni di libri e ci sforzeremo di dare con questo alla rivista „Microchimica" la forma del archivio centrale di tutte le pubblicazioni essenti da considecare su questo campo, cosi che essa sarà d' un valore stabile per tutti gl' interessati.

Il comitato della redazione composto di rappresentanti delle materie più diverse, chimica, farmacia, fisiologia delle piante, medicina, veterinaria, mineralogia, geologia, fisica, chimica dell' agricoltura e così via via chiede a tutti i colleghi il favore di facilitare il nostro lavoro inviando dei scritti originali e relazioni dettagliate, presso cui mettiamo in rilievo che a richiesta speciale del autore scritti originali vengono pubblicati anche nella lingua inglese, francese e italiana, in questo caso una relazione dettagliata nella lingua tedesca saca acchiusa a questo scritto; altrimenti dissertazioni originali saranno pubblicate tradotti in tedesco da una persona del mestiere.

Pel comitato della redazione:

Docente Dr. Strebinger.

Le perfectionnement continnel de la microchimie et la connaissance se faisant jour des grands avantages des travaux microchimiques, surtout à l'égard de l'épargne de temps, de matériaux et de travail ont eu pour conséquence de fair employer de plus en plus des microméthodes dans tous les domaines des examens chimiques. Il n'y a pas encore longtemps que l'on était géneralement sceptique pour la microanalyse et qu'on voulait restreindre son emploi aux cas, où le manque des matériaux interdisait les macrométhodes usuels; ce point de vue est vaineu déjà dans beaucoup des parties de l'analyse, puisque les microméthodes méritent d'être préférées déjà à beaucoup de macrométhodes à cause de leur exactitude avec une exécution infiniment plus rapide. Matheurensement les expériences faites par un grand nombre de savants comme des chimistes, minéralogistes, botanistes, médecins, pharmacien, géologues etc. ont été publiées dans les passages les plus différents souvent difficilement accessibles, de sorte qu'il paraît opportun, de recueillir tous ce travaux s'y rapportants dans un centre et par ce moyen de les faire d'une part plus accessibles aux camarades de profession et d'autre part de faire fructifier cette branche de la science par une facilitée échange mutuelle des idées. La revue étant sous les yeux se propose la tâche d'atteindre ce but indiqué par des essais originaux, des rapports détaillés — autant qu'il est possible des rapports originaux — et des discussions de livres et nous nous efforcerons de donner par ce moyen à la revue „Microchimie" la forme des archives centrales de toutes les publications entrant en considération dans ce domaine, de sorte qu'elle soit d'une valeur durable pour tous les intéressés.

Le comité de rédaction se composant de représentants des facultés les plus différentes, chimie, pharmacie, physiologie des plantes, médecine humaine et vétérinaire, minéralogie, géologie, physique chimie agricole adresse à tous les camarades de profession la prière de faciliter notre travail en nous envoyant des essais originaux et des rapports détaillés; nous y soulignous que, suivant le désir spécial de l'auteur, des essais originaux seront imprimés aussi dans la langue anglaise, française et italienne; dans ce cas un rapport détaillé dans la langue allemande sera joint; autrement des traités dans une langue étrangère seront publiés traduits en allemand par un homme de métier.

Pour le comité de rédaction:

Professor Dr. Strebinger.

# Originalabhandlungen.

## Die mikrochemische Charakterisierung der wichtigsten α-Monoaminosäuren.

Von Othmar Werner.

(Aus dem pflanzenphysiologischen Institut der Universität in Wien Nr. 206 der II. Folge.)

Diejenigen Gebiete der Mikrochemie, in denen sich die Methoden der Makrochemie nicht einfach anwenden lassen, liegen meist noch brach. Zu diesen wenig bearbeiteten Kapiteln gehören die Aminosäuren, die physiologisch so wichtigen Bausteine des Eiweißmoleküls. Wohl wurde in letzter Zeit die Charakterisierung einzelner Körper dieser Klasse versucht. So unternahm es Kretz[1]) auf Anregung von Klein das Tryptophan im Gewebe der Pflanze nachzuweisen und Brunswik[2]) erbrachte den Nachweis des Histidins am Eiweißkomplex. In der organisch mikrochemischen Analyse von Behrens-Kley[3]) wurde der Versuch gemacht, Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Asparagin und Taurin in reinem Zustande mikrochemisch zu charakterisieren. Eine zusammenfassende Durcharbeitung fehlt jedoch.[4])

Demgemäß verfolgt, abgesehen vom Werte, den die Erkennung kleinster Proben, besonders bei kostbaren Substanzen, wie bei den Aminosäuren besitzt, die vorliegende Arbeit den Zweck, Grundlage für eine mikrochemische Charakterisierung der α-Monoaminosäuren in der Pflanze zu sein. Diese Untersuchung ist im Gange. Mit Rücksicht auf das erwähnte Ziel wurden einer-

[1]) F. Kretz: Ueber den mikrochem. Nachw. von Tryptophan i. d. Pflanze, Biochem. Ztschr. **130** (1922) 86.

[2]) H. Brunswik: Ueber den eindeutigen makro- u. mikrochem. Nachw. d. Histidins am Eiweißkomplex, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **127** (1923) 268.

[3]) Behrens-Kley: Organisch-mikrochemische Analyse 1922.

[4]) Meinem verehrten Lehrer, Herrn Priv.-Doz. Dr. Gustav Klein, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das ständige Interesse, das er an derselben nahm, zu größtem Danke verpflichtet.

seits einige weniger wichtige, in der Pflanze bis jetzt noch nicht nachgewiesene Aminosäuren weggelassen, andererseits wurde die Methodik so gewählt, daß sie für phytochemische Zwecke in Betracht kommt.

Eine der elegantesten Methoden der pflanzlichen Histochemie zur Isolierung eines Stoffes aus dem Gewebe ist die der Mikrosublimation. Besonders bei solchen Stoffen, die aus dem Gewebe nicht immer leicht zu kristallisieren sind und bei denen auch Erkennungsreaktionen im Gewebe versagen, kommt das Verfahren sehr zu statten. Die Sublimationsfähigkeit eines Stoffes trägt ja auch an und für sich zu seiner Charakterisierung bei.

Was nun die Sublimationsfähigkeit der Monoaminsäuren betrifft, ist vom Leucin bekannt, daß es unzersetzt zu verflüchtigen ist[1]), Phenylalanin soll bloß zum Teil unzersetzt sublimierbar sein[2]). Bei der Ueberprüfung der beiden Substanzen bekam ich tatsächlich nach der üblichen primitiven Methode des Sublimationsringes von Phenylalanin bloß einen unreinen gelben Anflug und viel zersetzten Rückstand, von Leucin sehr wenig zersetzten Rückstand und bei langsamen Erhitzen einen fast weißen Anflug, aber die Ausbeute war bedeutend geringer, als die Menge der verwendeten Substanz erwarten ließ. Bei Mikrosublimation im luftverdünnten Raum unter Anwendung des Ederschen Apparates waren die Resultate insofern besser, als bei beiden Substanzen die Zersetzung zurückgedrängt wurde, jedoch stand auch hier der Aufwand an Substanz in keinem Verhältnis zum erhaltenen Sublimat. Für weitere Erkennungsproben am Sublimat war die Ausbeute auf diesem Wege zu gering.

Sollte die Mikrosublimation hier anwendbar sein, so mußte ihre Methodik Verbesserung finden. Die Fehlerquelle, welche die Ausbeute verringert, besteht darin, daß sich die Vorlage (Deckglas oder Objektträger) zu stark erhitzt. Ein Großteil der Dämpfe, deren Tendenz gering ist, sich an einer erhitzten Vorlage niederzuschlagen, entweicht aus dem Sublimationsraum. Diese Erscheinung tritt im allgemeinen bei Körpern, die höhere Temperaturen zum Sublimieren

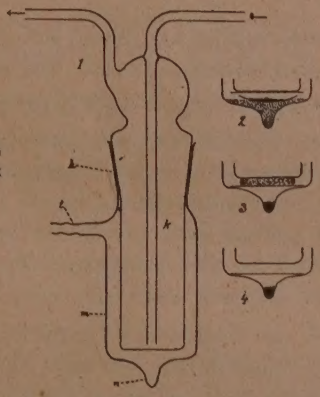
---

[1]) Rosenthaler: Die chemische Analyse 1914. XIX, XX.

[2]) Rosenthaler: L. c.

brauchen, mehr oder minder stark auf. Das einzige verläßliche Mittel zur Ausschaltung dieser Fehlerquelle war Kühlung der Vorlage.

Dieses Prinzip fand in Kombination mit vermindertem Druck in dem in Fig. I, 1 abgebildeteten Apparate Verwendung[1]). Der Apparat ist aus starkem Jenaerglas und besteht aus zwei Teilen: Mantel und Kühler. Der Mantel *m* trägt an seiner unteren Fläche das Näpfchen *n* und seitlich eine Tubulierung *t* zum Evakuieren. Der Hals *h* mit konischem Einschliff nimmt den genau eingepaßten Kühler *k* auf.




1. Apparat für Mikrosublimation unter vermindertem Druck bei Kühlung der Vorlage.
2. Totalkühlung.
3. Paraffinölkühlung.
4. Distanzkühlung

Fig. I

Die einfachste Anwendung des Apparates ist aus Fig. I, 2 ersichtlich. Das Näpfchen wird mit geglühtem Sand gefüllt; auf diesen kommt ein kleines Uhrschälchen mit der Substanz. An die untere Fläche des Kühlers wird mit einem Wassertropfen ein dünnes Deckglas 18×18 mm luftblasenfrei aufgesetzt. Nun wird der montierte und beschickte Apparat evakuiert und die Kühlung in Betrieb gesetzt. Dann wird der untere Teil des Apparates in ein auf ungefähr 100° C vorgewärmtes Sandbad so eingeführt, daß die Oberfläche des im Apparat befindlichen Sandbades um einige mm tiefer liegt als die des äußeren, welches mit der starken Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt wird.

---

[1]) Der Apparat ist bei Glasbläser Ewald, Wien, IX. Währingerstraße, erhältlich.

Die Kühlung muß ungefähr so rasch fließen, daß innerhalb 5" das gesamte Wasser des Kühlers erneuert wird. Es empfiehlt sich um den Hals des Mantels einen Streifen Watte zu binden, um das Herunterrinnen des außen an den kalten Teilen kondensierten Wassers zu den erhitzten Partien des Glases zu verhindern. Die Luftverdünnung erfolgt mit einer Wasserstrahlpumpe bei ca. 15 cm Druck unter Vorschaltung einer Saugflasche, um bei Unterdruck das Einströmen von Wasser in den Apparat zu verhindern. (Es wurde auch die Anwendung einer Gaedeschen Kapselpumpe bei 1 mm Druck versucht, doch genügt eine Wasserstrahlpumpe vollständig.)

Die Resultate, welche bei dieser Art der Sublimation erzielt wurden, waren überraschend. Leucin und Phenylalanin lieferten rein weiße Sublimate fast ohne Rückstand bei quantitativer Ausbeute.

Die erzielten Vorteile sind offenbar: Die Sublimation erfolgt durch die Luftverdünnung vor der Zersetzung, die Dämpfe werden aus dem heißen Sublimationsraum, wo sie der Zersetzung ausgesetzt sind, rasch entfernt und vollständig am Deckglas niedergeschlagen, schließlich ist eine Zersetzung des Sublimates an heißer Vorlage in dünner Schicht unmöglich.

Deshalb ist die Sublimation unter diesen Bedingungen mit kleinsten Mengen durchführbar (0·5 mg). Die Verwendung größerer Massen an Substanz würde Unregelmäßigkeiten verursachen, da die verschieden starke Erhitzung der oberen und unteren Partien teilweise Zersetzung verursacht. Will man größere Substanzmengen an einem Deckglas erhalten, so kann man mehrmals kleine Substanzmengen auf dasselbe Deckglas sublimieren. Die Steighöhe der Dämpfe wähle man nicht größer als 4—5 mm, eine Regulation ist durch Vergrößerung oder Verkleinerung des inneren Sandbades möglich.

Es lag nun der Gedanke nahe, die Sublimationsfähigkeit der anderen Monoaminosäuren zu prüfen, über welche in der Literatur Angaben nicht vorliegen. Mit den alten Methoden waren keine befriedigende Resultate zu erzielen. Es ergab sich jedoch, daß unter Kühlung der Vorlage die meisten Aminosäuren unzersetzt sublimierbar waren. Und zwar sublimierten vollständig: Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin, Phenylalanin, Tyrosin und Glutaminsäure. Zum ganz geringen Teil unzersetzbar sublimierbar waren: Dioxy-

phenylalanin (Topa) und Asparaginsäure, nicht sublimierbar Asparagin und Schwefel abspaltend Cystin[1]). (Glutamin stand mir noch nicht zur Verfügung; dieses wird im später erscheinenden histochemischen Teil der Arbeit nachgetragen werden.)

Die Beschläge der unzersetzt sublimierenden Aminosäuren waren durchwegs rein weiß und pulverig, Rückstand war fast nicht vorhanden und die Ausbeute quantitativ. Mit Ninhydrin trat Blaufärbung ein[2]), mit Merkuriacetat und Soda war weiße Fällung zu erreichen[3]). Von der Erzielung der Kupfersalze wird später ausführlich die Rede sein. Infolge der feinen Verteilung der Substanz im Sublimat sind Reaktionen damit leicht durchzuführen und die Beurteilung der Löslichkeitsverhältnisse begünstigt. Zur Erzielung typischer Kristallformen werden die Sublimate umkristallisiert.

Für die direkte Erzielung schön kristallisierter Sublimate sind folgende zwei Methoden anwendbar. Die Substanz kommt in das Näpfchen, dieses wird mit einem runden Deckglas 20—28 mm bedeckt, auf welches man ein mit Paraffinöl getränktes Wattebäuschchen legt. Dieses wird beim Einsetzen des Kühlers zwischen untere Kühlerfläche und Deckglas gepreßt, wie Fig. I, 3 zeigt und bewirkt so eine gelindere Art der Kühlung, als die oben beschriebene Totalkühlung der Vorlage (Fig. I, 2). Die andere Methode besteht darin, daß man bei sonst gleicher Anordnung wie bei der Paraffinölkühlung das Wattebäuschchen fortläßt und auf Distanz kühlt.

Bei der Paraffinöl- und Distanzkühlung treten in geringem Maße die bei den alten Sublimationsmethoden angeführten Nachteile, Substanzverlust und teilweise Zersetzung ein, und zwar bei der letzteren in stärkerem Maße als bei der ersteren. Für die weiteren Bestimmungen wurde deshalb der Totalkühlung der Vorzug gegeben.

---

[1]) Der Nachweis von Schwefel im Sublimat wird so geführt, daß man dasselbe mit einem Tropfen 10% $CaCl_2$-Lösung durch 5′ der Einwirkung von Br-Dämpfen aussetzt, welche zur Bildung von Gipsnadeln führt. Es ist dies ein nach Emich (Fr. Emich, Zeitschr. f. anal. Chemie, 1893, XXXII, S. 163), der Sulfide so nachwies, auf den Nachweis von reinem Schwefel modifiziertes Verfahren. Dieses wurde einer Arbeit v. G. Klein u. A. Limberger: „Zum Kreislauf des Schwefels im Boden" entnommen, welche in der Biochem. Zeitschr. 1923 in Druck ist.

[2]) Rosenthaler: L. c.

[3]) C. Neuberg u. J. Kerb: Biochem. Zeitschr. 40 (1912) 498.

Zur ferneren Erkennung und Auseinanderhaltung der Aminosäuren diente das Fällungsvermögen von Phosphorwolframsäure und die Darstellung der Kupfersalze, sowie die Bestimmung des Lösungsvermögens der Substanzen für Asparaginkupfer.

Benutzt wurde eine 10%-Lösung von Phosphorwolframsäure in 10% Schwefelsäure, wovon ein größerer Tropfen auf das Sublimat, bezw. bei unsublimierbaren Körpern auf eine kleine Probe der Substanz gebracht wird.

Das Reagens für die Kupfersalze wird folgendermaßen hergestellt: 0,5 g Kuprichlorid wird in 20 ccm Methylalkohol gelöst, mit 20 ccm Glyzerin vermischt und dann solange Ammoniak zugegeben, bis nach gutem Umschütteln eine eben noch bestehende Trübung der tiefblauen Flüssigkeit wahrzunehmen ist. Die Reaktion wird mit einem kleinen Tröpfchen des Reagens durchgeführt. Nur bei dem sehr schwer löslichen Cystin empfiehlt es sich, die Substanz vorher in wenig $NH_3$ zu lösen.

Die Reaktion geht nun folgendermaßen vor sich: Das Kupferhydroxyd des Reagens wird von der Aminosäure rasch gelöst und gleichzeitig findet eine geringe Ausfällung von fein verteiltem Kupfersalz der Aminosäure durch den Methylalkohol statt. Die gefällten Körnchen sind die Zentren für weitere Kristallisation. Im selben Maße, wie aus der Tetraminverbindung des Kupferchlorids Ammoniak weggeht, wird weiteres Kupferhydroxyd gebildet, welches von der Aminosäure gelöst und zur Bildung des Kupfersalzes verbraucht wird. Gleichzeitig verdunstet der Methylalkohol und im Glyzerin findet eine langsame und gute Kristallisation des Reaktionsproduktes statt. Diese dauert bei den einzelnen Aminosäuren verschieden lang.

Um auch die Aminosäuren voneinander unterscheiden zu können, welche ähnliche Kupfersalze in ungefähr gleichen Zeiten geben, wurde das Lösungsvermögen der Substanzen für Asparaginkupfer herangezogen. Das Asparaginkupfer wird in folgender Form angewendet: 0,5 g Asparagin wird in wässrig-ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung, die reichlich gefälltes Kupferhydroxyd enthält, gelöst, mit Alkohol das gebildete Asparaginkupfer gefällt, abzentrifugiert, aus heißem Wasser umkristallisiert und nach Zentrifugieren in einem Gemisch von 20 ccm Glyzerin und 20 ccm Methylalkohol verteilt, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt werden. In

einem Tropfen dieses Reagens kann die Lösung des Asparaginkupfers unter allmählicher Bildung des Kupfersalzes von leichterer Löslichkeit beobachtet werden.

Durch die Anwendung der erwähnten Methoden ist es möglich, die α-Monoaminosäuren auf mikrochemischem Weg auseinanderzuhalten und auch in Gemischen weitgehend zu erkennen. Eine zweckmäßige Zusammenstellung hiefür gibt die Tafel Fig. III.

Für die Verwendung der Tabelle gilt nun folgendes: Man überzeuge sich durch die oben erwähnten Vorproben mit Ninhydrin und durch die Fällung mit Merkuriacetat und Soda, ob eine Aminosäure vorliegt. Die Ninhydrinprobe wird am besten in einer Eprouvette mit einer wässrigen Lösung von wenig Substanz unter Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von 0·1 g Ninhydrin in 40 ccm Wasser ausgeführt; durch Kochen eintretende Blau-, bezw. Blauviolettfärbung ist charakteristisch. Die Merkuriacetatfällung wird am Objektträger folgendermaßen ausgeführt: Wenig Substanz wird in einem größeren Tropfen 10% wässriger Natriumkarbonatlösung aufgelöst und ein ganz kleines Tröpfchen 25% Merkuriacetatlösung zugegeben. Bei Anwesenheit von Aminosäuren geht die körnelige Fällung von Gelb in Weiß, bei Fehlen von Gelb in Rotorange über. Die erste Vorprobe ist empfindlicher als die zweite.

Dann unterwerfe man eine kleine Probe der Substanz der Sublimation unter Totalkühlung. Sublimation erfolgt bei einer Sandbadtemperatur um 200° C, nur Tyrosin erfordert gegen 300° C. Man kann ruhig bis 300° gehen, da irgendwelche Veränderungen am Sublimat bei gekühlter Vorlage ausgeschlossen sind. Erhält man ein Sublimat ohne wesentlichen Rückstand, so liegen eine oder mehrere Aminosäuren der sublimierbaren Gruppe I vor. Ist die Substanz nur zum geringen Teile oder gar nicht sublimierbar, dann handelt es sich um die vier anderen Körper der Gruppe II. Erhält man jedoch ein Sublimat und gleichzeitig einen wesentlichen Rückstand, so liegen Körper der sublimierbaren und unsublimierbaren Gruppe zugleich vor. Komplikationen können durch den Umstand eintreten, daß fremde sublimierbare oder unsublimierbare Substanzen beigemischt sind oder vorliegen [die Vorproben sind nicht absolut eindeutig][1]). Sind diese alkohollöslich,

[1]) E. Abderhalden u. H. Schmidt: Zeitschr. f. physiolog. Chem. **72** (1901) 37.
Ruhemann: Journ. of Chem. Soc. 1910. Transact. II 1438, 2025.
C. Neuberg: Biochem. Zeitschr. **56** (1913) 495.

kann man auf Grund dessen eine Unterscheidung von den nahezu alkoholunlöslichen Aminosäuren verwenden. Im übrigen suche man vor Durchführung der Proben Beimengungen zu erkennen und eventuell zu beseitigen.

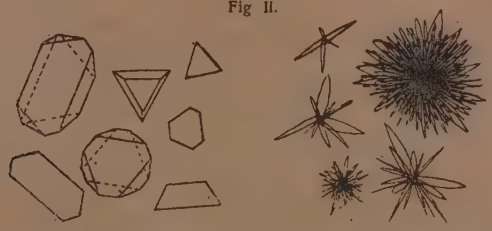
Dann trachte man charakteristische Kristallformen der Substanz zu erhalten. Man bringe zu diesem Zweck auf das Sublimat, bezw. auf eine kleine Probe der Substanz einen großen Tropfen Wasser (Glykokoll kristallisiert teilweise schon beim Anhauchen um). Sehr schwer löslich sind nur Tyrosin und Cystin. Ersteres wird am vorteilhaftesten aus Ameisensäure, letzteres aus Ammoniak umkristallisiert. Bei den etwas schwerer löslichen Substanzen, z. B. Asparaginsäure, kann man zum Tropfen etwas Ammoniak zusetzen, um die Lösung zu beschleunigen. (Nach Rosenthaler beträgt die Löslichkeit der Aminosäuren: Glykokoll 4, Alanin 4·6, Valin 11, Leucin 40, Phenylalanin 33, Tyrosin 2450, Dioxyphenylalanin 20, Asparaginsäure 256, Glutaminsäure 100, Asparagin 56. Cystin ist fast unlöslich. Die Zahlen bedeuten die zur Lösung von 1 g Substanz erforderlichen ccm Wasser.) Bei freiwilligem Verdunsten des Solvens erhält man immer schön ausgebildete, farblose und charakteristische Kristallformen. Auch in Gemischen ist die Kristallform different. Aus dem Vergleich der so erhaltenen Kristallformen des Sublimats, bezw. der Substanz mit den Abbildungen wird man bereits Hinweise auf die Natur der Körper erhalten.

Ferner kann man zur direkten Erzielung von Kristallformen Sublimation mit Paraffinöl- oder Distanzkühlung anwenden. Man erhält von Glykokoll: Prismen und Rhomben; Alanin: einzelne oder zu Sternen gruppierte Nädelchen; Valin: Nadelaggregate; Leucin: Sternchen von breiteren Nadeln; Phenylalanin: Plättchen und Nadelformen; Tyrosin: spitze, gerade Nadeln; Glutaminsäure; Rhomben und Skelettformen. Die so erzielten Kristallformen sind nicht so charakteristisch, wie die durch Umkristallisieren des Sublimates von der Totalkühlung erhaltenen und viel kleiner. Die mit Distanzkühlung erzielten Formen sind größer als die von der Paraffinölkühlung. Für die Ausbildung der Kristalle bei der Sublimation ist also die Schnelligkeit der Kristallisation genau so maßgebend, wie bei der Entstehung von Kristallen aus Lösungsmitteln. Als verzögernder Faktor der Kristallisation bei der Sublimation wirkt Erwärmung der Vorlage. Aus dieser Ueber-

legung ist es verständlich, warum bei Totalkühlung das Sublimat aus kleinsten Kriställchen besteht, also pulverig erscheint. Für den Gang der Untersuchung ist die Ausführung der Sublimation unter Paraffinöl- und Distanzkühlung nicht notwendig.

Das Sublimat wird nun weiter auf das Entstehen einer körnigen Fällung mit Phosphorwolframsäure untersucht. Hier ist es unbedingt notwendig, frische, mit Totalkühlung erzielte Sublimate zu verwenden, da nur die aufgelockerte Form dieser das schnelle Zustandekommen einer Lösung der Substanz und damit die Beurteilung des Eintretens auch einer rasch vorübergehenden Fällung erlaubt. Hat man, aus dem früher umkristallisierten Sublimat zu schließen, mit Wahrscheinlichkeit nur eine Substanz vorliegen, so ist die Probe sehr zuverlässig. Andererseits gestattet sie bei Gemischen oft einen schärferen Schluß auf die Natur der Substanzen. Hat man z. B. im Sublimat neben vielen Nadelbäumchen einige Plättchen von Phenylalanin konstatiert, so wird das Eintreten einer starken Trübung, die in schwache Fällung übergeht, auf viel Valin und wenig Phenylalanin, das langsame Eintreten einer beständigen Trübung aber auf viel Tyrosin neben wenig Phenylalanin hinweisen. Voraussetzung für diese Probe ist die früher gegebene Vorschrift, auf wenig Substanz (0·5 mg) einen entsprechend großen Tropfen Reagens zu verwenden. Man orientiere sich mit reiner Substanz!

Fig II.



1. Asparaginphosphorwolframat (Vergr. 230). 2. Cystinphosphorwolframat (Vergr. 140).

Von den nicht sublimierbaren Aminosäuren gibt Asparaginsäure mit Phosphorwolframsäure eine vorübergehende geringe Fällung. Asparagin ein schönes Kristallprodukt, (Fig. II, 1) bestehend aus Tetraedern und prismatischen Formen, Dioxyphenylalanin eine rotviolette Färbung und Cystin schöne Nadelkugeln (Fig. II, 2). Auch hier wird eine kleine Probe fester Substanz am Objektträger untersucht.

Als weiteres Bestimmungsmittel wird die Herstellung der Kupfersalze angewendet. Diese kann mit dem Sublimat oder der Substanz durchgeführt werden. Mit Ausnahme von Glykokoll-, Alanin-, Asparagin- und Cystinkupfer, welche rasch entstehen, wird man auf die Bildung der Kristallprodukte mehrere Stunden zu warten haben. Ihre definitive Ausbildung ist erst nach 1 bis 2 Tagen erzielt. Am längsten dauert es bei der Glutaminsäure. Daneben verhilft das Lösungsvermögen für Asparaginkupfer zur Unterscheidung der Substanzen, die einigermaßen ähnliche Kupfersalze geben.

Liegen bei Untersuchung eines Gemenges von Aminosäuren größere Mengen von leichtlöslichen neben schwerlöslichen Kupfersalzen vor, so wird man zu beachten haben, daß die Abscheidung der letzteren verzögert ist. Schon Hofmeister[1]) wies darauf hin, daß die leichter löslichen Kupfersalze des Glycins und der Glutaminsäure das Auskristallisieren der schwerlöslichen verhindern. Bei der Methode des Nachweises mittels des angegebenen Reagens für Kupfersalze vermag die Anwesenheit größerer Mengen von Glykokoll, Alanin oder Glutaminsäure die Kristallisation nur geringer Mengen der schwererlöslichen Kupfersalze der anderen Aminosäuren zu hemmen. Ein Reagens anzuwenden, bei dem das Medium, in dem die Kristallisation stattfinden soll, vollständig abdunstet, so daß die schwerlöslichen Kupfersalze zwangsweise zur Abscheidung kommen, hat deshalb keinen Erfolg, weil die Kristalle dann überhaupt keine charakteristischen Formen bieten. Es ist die einzige Möglichkeit, ein Medium zu wählen, in dem die Kristallprodukte praktisch unlöslich sind, aber langsam kristallisieren. Diesen Anforderungen entspricht das Glyzerin, welches im Reagens Verwendung fand. Die Kristallisation der schwerlöslichen Kupfersalze unter den geschilderten Bedingungen dauert oft 3 bis 4 Tage, kann aber im Exsikkator etwas beschleunigt werden.

Da die Kupfersalze keine Mischformen zeigen, ihre Bildung mit sehr kleinen Substanzmengen (0·5 mg) erfolgt, und eine Beseitigung der Schwierigkeiten, welche einer Kristallisation bei gleichzeitiger Anwesenheit von leicht- und schwerlöslichen Kupfersalzen entgegenstand, nahezu vollständig gelang, ist diese Methode zur Unterscheidung der Aminosäuren sehr von Wert*).

[1]) Hofmeister: Ann. Chem. **189** (1877) 121.

*) Für die Ausführung der Zeichnungen sage ich Herrn Dr. J. Kisser meinen besten Dank.

## Zusammenfassung.

Es wurde eine zusammenfassende mikrochemische Charakterisierung der α-Monoaminosäuren versucht. Da eine solche nicht existiert und die makrochemischen Methoden sich nicht einfach anwenden ließen, mußte eine spezielle mikrochemische Methode des Nachweises ausgearbeitet werden. Hiezu wurde hauptsächlich benützt:

1. Die Sublimationsfähigkeit. Diese war von 2 Aminosäuren bekannt, jedoch waren die Resultate, welche mit dem Sublimationsring und dem Ederschen Apparat erzielt wurden, nicht zufriedenstellend. Es wurde ein neuer Sublimationsapparat konstruiert, bei welchem das Prinzip der gekühlten Vorlage in Kombination mit vermindertem Druck Verwendung fand. Auf diesem Weg gelang es, die meisten α-Monoaminsäuren unzersetzt und vollständig zu sublimieren.

2. Die Löslichkeitsverhältnisse der Substanzen.

3. Kristallprodukte.

*a)* Die aus der Umkristallisation des Sublimates, bezw. der Substanz erhaltenen, charakteristischen Kristallprodukte;

*b)* Die Kupfersalze, welche mit einem geeignet modifizierten Reagens fast bei allen α-Monoaminsäuren differente, typische Kristallisation aufweisen;

*c)* Die Phosphorwolframate bei Asparagin und Cystin.

4. Das Fällungsvermögen von Phosphorwolframsäure.

5. Das Lösungsvermögen der Substanzen für Asparaginkupfer.

Mit Hilfe dieser Methoden gelang es durch Aufstellung einer Tabelle eine sichere Unterscheidung der α-Monoaminsäuren durchzuführen und sie auch weitgehend in Gemischen auseinanderzuhalten.

Die mit reinen Substanzen mikrochemisch durchgeführte Trennung und Erkennung soll die Grundlage für eine folgende Arbeit über den histochemischen Nachweis der α-Monoaminsäuren in der Pflanze bilden.

# Tabelle.

Unter Anwendung von Totalkühlung vollständig sublimierbar:

**Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin, Phenylalanin, Tyrosin, Glutaminsäure.**

Sublimat in Wasser und in Essigsäure löslich

**Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin, Phenylalanin, Glutaminsäure.**

Das Sublimat gibt mit Phosphorwolframsäure:

keine Fällung.

**Glutaminsäure:**

U. K. Skelettformen (II, 9 a).
K. S. kleine, blaue Nadelkugeln, sehr langsam entstehend (III, 9 b).
A. K. wird sehr schnell gelöst.

schnell in Trübung übergehende Fällung.

**Glykokoll, Alanin.**

schon beim Anhauchen teilweise umkristallisierend.

**Glykokoll.**

U. K. Rhomben, Prismen, Stäbchen (III, 1 a).
K. S. blaue Nadelbüschel, sehr schnell entstehend (III, 1 b).
A. K. wird sehr schnell gelöst.

erst im Wassertropfen umkristallisierend.

**Alanin.**

U. K. Nadelbüschel (II, 2 a).
K. S. blaue sechsseitige Tafeln, schnell entstehend (III, 2 b).
A. K. wird schnell gelöst.

schnell verschwindende Fällung.

**Valin, Leucin.**

A. K. wird ziemlich schnell gelöst.

**Valin.**

U. K. aus breiteren Nadeln gebildete Dendriten (II, 3 a).
K. S. blaue Drusen, ziemlich schnell entstehend (III, 3 b).

starke Fällung.

**Phenylalanin.**

U. K. Plättchen und sternf. Aggregate davon (III, 5 a).
K. S. blaue Kugeln von sphaeritischer Struktur, langsam entstehend (III, 5 b).
A. K. wird langsam gelöst.

A. K. wird fast nicht gelöst.

**Leucin.**

U. K. Sternchen, Platten (III, 4 a).
K. S. Kugeln, aus blauen verfilzten Nädelchen bestehend, langsam entstehend (II, 4 b).

Sublimat in Wasser und in Essigsäure schwer löslich, in Ameisensäure sehr leicht löslich.

**Tyrosin.**

U. K. aus feinen Nadeln gebildete Dendriten (III, 6 a).
K. S. blaue Büschel und Doppelpinsel ferner gerade Nadeln, langsam entstehend (III, 6 b).
A. K. wird langsam gelöst.
Phosphorwolframsäure gibt keine Fällung (Mit $HNO_3$ gelbe Färbung, mit Millon Rotfärbung.)

Auch mit Totalkühlung kein oder sehr wenig zersetztes Sublimat.

### Asparaginsäure.

U. K. dendritisch verzweigte Nadelaggregate (III, 8 a).
K. S. blaue Nadelsterne, langsam entstehend (III, 8 b).
A. K. wird sehr wenig gelöst. Sehr wenig Sublimat.
Mit Phosphorwolframsäure vorübergehende Fällung.

### Asparagin.

U. K. Rhomben, Prismen (III, 7 a).
K. S. blaue Sternchen und Rosetten, schnell entstehend (III, 7 b).
Kein Sublimat.
Mit Phosphorwolframsäure farblose Tetraeder etc. (II, 1).

### Dioxyphenylalanin.

U. K. Wetzsteinformen (III, 11), kein K. S.
Sehr wenig unzersetztes Sublimat.
Mit Phosphorwolframsäure rotviolette Färbung.

### Cystin.

U. K. Sphaerite (II, 10 a).
K. S. Schollen, oft nur in der Aufsicht blau, in der Durchsicht braun, sehr schnell entstehend, (III, 10 b).
Mit Phosphorwolframsäure farblose Nadelsterne (II, 2).

Abkürzungen: U. K. = Umkristallisation.
K. S. = Kupfersalz.
A. K. = Asparaginkupfer.
In den Klammern wurde statt Fig II, Fig. III, einfach II, III geschrieben.

**Tafel** (siehe nebenstehend).

1a. Glykokoll (Vergr. 140).
1b. Glykokollkupfer (Vergr. 40).
2a. Alanin (Vergr. 40).
2b. Alaninkupfer (Vergr. 40).
3a. Valin (Vergr. 40).
3b. Valinkupfer (Vergr. 40).
4a. Leucin (Vergr. 40).
4b. Leucinkupfer (Vergr. 280).
5a. Phenylalanin (Vergr. 40).
5b. Phenylalaninkupfer (Vergr. 60).
6a. Tyrosin (Vergr. 40).
6b. Tyrosinkupfer (Vergr. 40).
7a. Asparagin (Vergr. 140).
7b. Asparaginkupfer (Vergr. 280).
8a. Asparaginsäure (Vergr. 60).
8b. Asparaginsäurekupfer (Vergr. 60).
9a. Glutaminsäure (Vergr. 40).
9b. Glutaminsäurekupfer (Vergr. 280).
10a. Cystin (Vergr. 60).
10b. Cystinkupfer (Vergr. 60).
11. Dioxyphenylalanin (Vergr. 60).

Fig. III.

# Kleine mikrochemische Beiträge.

1. Mitteilung.

Von L. Rosenthaler, Bern.

## 1. Mikrochemischer Nachweis von $SO_4$" als Silbersulfat.

Silbersulfat ist genügend schwerlöslich und kristallisiert so gut (in rhombischen Pyramiden u. dgl.), daß es sich zum mikrochemischen Nachweis von $SO_4$" heranziehen läßt. Diese Reaktion ist natürlich nicht so empfindlich, wie die Fällung des $SO_4$" als Bariumsulfat, immerhin erhält man in einem Tropfen gesättigter Gipslösung noch zahlreiche Kristalle von Silbersulfat, wenn man einem Kristall Silbernitrat hinzusetzt. Gipskristalle werden (im Gegensatz zu den Sulfaten des Bariums und Strontiums) von Silbernitratlösung in Silbersulfat übergeführt. Günstig ist der Umstand, daß die Reaktion auch bei Gegenwart von Salpetersäure eintritt. Bei der Analyse von Mischungen verwendet man deshalb am besten eine salpetersaure Lösung von Silbernitrat, etwa die Lösung von 2 g Silbernitrat in einer Mischung von 1 g 25%iger Salpetersäure und 7 g Wasser. Nötigenfalls setzt man noch mehr Salpetersäure vorsichtig zu.

Die Kristallisierfähigkeit des Silbersulfats ist so gut, daß man das $SO_4$" auch in Mischungen, mit Hilfe der Silberreaktion erkennen kann. Beispielsweise verlief die Reaktion noch positiv, aus einer 1%igen Lösung von wasserfreiem Natriumsulfat, welche in zehnfacher Menge Natriumphosphat enthielt. Wurde ein Tropfen der Lösung mit einem Tropfen der Silbernitratlösung versetzt, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung die Kristalle des Silbersulfats aus[2]). Ebenso wurden die Kristalle erhalten aus einer 1%igen Lösung von Natriumsulfat, die gleichviel Ammonoxalat oder Kaliumbichromat enthielt. Selbst bei Gegenwart von Chlornatrium konnte die Reaktion noch ausgeführt werden. Es empfiehlt sich dann, erst Chlorsilber auszufällen und dem abgeschleppten Tropfen dann nochmals Silbernitrat zuzusetzen.

---

[1]) Drucker: Löslichkeit bei 25° 0,8 g 100.

[2]) Dagegen wurden keine guten Kristalle erhalten, wenn man das feste Gemisch von Natriumsulfat und Natriumphosphat in die Silberlösung eintrug.

### 2. Mikrochemischer Nachweis der Oxalsäure als Silberoxalat.

Oxalsäure gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in kleine Kristalle (Stäbchen, langgezogene Spindeln, seltener Linsen oder Drusen umwandelt. In Salpetersäure ist der Niederschlag, wie bereits bekannt, schwerlöslich, im Gegensatz zu den Silbersalzen der Weinsäure und Zitronensäure. Letztere Säuren geben deshalb auch mit Silbernitrat keinen Niederschlag (höchstens eine schwache Trübung). Silbernitrat bei Gegenwart freier Salpetersäure ist deshalb sehr geeignet, Oxalsäure mikrochemisch auch neben den beiden anderen Pflanzensäuren nachzuweisen. Liegen die Kalksalze vor, so löst man sie zunächst in verdünnter Salpetersäure, da gefälltes Kalkoxalat direkt mit salpetersäurehältiger Silbernitratlösung behandelt, in der Regel keine gut ausgebildeten Kristalle von Silberoxalat gibt.

Ueber die Verwendung dieser Reaktion zum Nachweis von Kalkoxalat in Pflanzen, werde ich an anderer Stelle berichten.

---

## Methode der Mikromaßanalyse am Objektträger.

Von J. Hellmann, Wien.

(Aus dem Laboratorium Dr. F. Urban, J. Hellmann, Wien).

Der Ausbau der Mikroanalyse durch Emich, Pregl, Behrens, Kley, Molisch, Bang etc. hat die Ansprüche an die analytischen Methoden wesentlich erhöht. Es werden immer neue, scheinbar unlösbare Probleme aufgerollt. Durch den verfeinerten Bau der Mikrowagen ist es gelungen, selbst minimalste Substanzmengen gewichtsanalytisch zu bestimmen und sich von der Quantität des Materiales unabhängig zu machen. Abgesehen von diesem Vorteile bedeutet die Einführung der Mikromethoden in die analytische Chemie, speziell in die Elementaranalyse eine wesentliche, wirtschaftliche Ersparnis, da man oft nur über äußerst geringe Mengen wertvoller Substanzen verfügt, die ohne Zuhilfenahme der Mikroanalyse einer Untersuchung überhaupt nicht unterzogen werden können, oder verloren gehen würden. Ueberdies betragen die Kosten der Mikroanalyse einen Bruchteil der Kosten der Makroanalyse.

Die gewichtsanalytische Mikroanalyse wurde durch zahlreiche Publikationen von Einzelmethoden, sowie durch ausgezeichnete Lehrbücher Gemeingut der Analytiker, doch ist es auffällig, daß der mikrochemischen Maßanalyse bisher so wenig Beachtung geschenkt wurde. Man bediente sich bis nun der Makromethoden unter Zuhilfenahme stark verdünnter Normallösungen und gewöhnlicher Büretten, oder gebrauchte diese verdünnten Lösungen in speziell für diesen Zweck konstruierten Mikrobüretten.

Die Kosten dieser Apparatur sind nun entweder ebenso hoch wie die der Makroanalyse, mitunter sogar höher, da die Spezialkonstruktion der Apparatur bei den hohen Arbeitslöhnen beträchtliche Kosten verursacht. Bei der geringen Dotation unserer wissenschaftlichen Institute ist es aber eine zwingende Notwendigkeit, Methoden und Apparate zu verwenden, welche möglichst geringe Kosten verursachen und die trotzdem allen Anforderungen Genüge leisten, um auf diese Art den ewig drohenden Geldschwierigkeiten auszuweichen.

Die Idee einer Vereinfachung und Verbilligung der maßanalytischen Apparatur lag daher sehr nahe, da ebenso wie bei der Gewichtsanalyse auch hier nur minimale Mengen Untersuchungsmaterial zur maßanalytischen Bestimmung zur Verfügung stehen. Von den vielen Fällen, die jedem Analytiker unterkommen, seien nur nachfolgende drei Beispiele erwähnt: Bei Uretheren Harnen erhält man oft nur 0·2—0·5 $cm^3$ Harn und soll die Frage nach spezifischem Gewicht, Harnstoff, Chloride, Sediment und kulturelle Bestimmung der Bakterien beantwortet werden, jeder kleine Tropfen Verlust an Untersuchungsmaterial wäre eine Erschwerung der Analyse. Oder in einer Flasche bleibt ein Tropfen 0.03 $cm^3$ Flüssigkeit zurück; es wird die Frage gestellt, ob die entleerte Flüssigkeit $H_2SO_4$ von 28° $B^0$ ist, schließlich ist in 0.05 $cm^3$ Flüssigkeitsrückstand zu entscheiden, ob dieser Tropfen von einer 1% Ag $NO_3$ Lösung stammt.

Bei derartigen Untersuchungen ist sparsamste Methodik notwendig, die man mit den gewöhnlichen maßanalytischen Methoden nicht erreicht. Ich fertigte daher Titrierpipetten von 0·0005 $cm^5$ aufwärts an, mit deren Hilfe derartige subtile maßanalytische Bestimmungen auf einem Objektträger, Uhrglas oder Mikroeprouvette durchführbar sind. Die ganze Apparatur ist von jedem Analytiker,

der im Glasblasen einige Uebung hat, leicht selbst anzufertigen. Die Technik der Titration erfordert zwar, wie alle mikrochemischen Arbeiten, manuelle Geschicklichkeit, welche sich jedoch erlernen läßt.

Die Apparate bestehen aus:

1. Einer geaichten Pipette 0·005 cm³ Inhalt, zur Herstellung der Titrierpipetten (Abb. 1).
2. Gummikappen für die geaichte Pipette und die Titrierpipetten (Abb. 2).
3. Titrierpipetten von 0·0005 cm³ bis 0·100 cm³ Inhalt (Abb. 3).
4. Gewöhnliche Objektträger, hohle Objektträger, kleine stark konkave Uhrschälchen, kleine Eprouvetten und dünne Glasstäbe.
5. Fläschchen mit eingeschliffenem löffelförmig ausgezogenem Glasstopfen (bei Lauge etc. Kautschuk) für die Titerlösung (Abb. 4).
6. Kleine Tropffläschchen für Indikatoren.
7. Filterpapier.

Abb. 1

Abb. 2

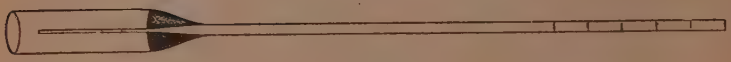


Abb. 3

Abb. 4

Herstellung der Titrierpipetten:

Aus einem ca. 3—4 cm langen Glasrohr von 0·4 cm Durchmesser wird ein Kapillarrohr (ca. 1 m lang) gezogen. Aus demselben werden Teile von 10 cm Länge und 0·005 cm³ Inhalt aus-

gesucht. Diese entsprechenden Abschnitte der Kapillare werden erhalten, indem man mit der geaichten Pipette 0·005 $cm^3$ Quecksilber in das Glasrohr füllt, das Quecksilber durch Blasen in die Kapillare bringt und den Hg-Faden an einem Maßstabe so lange verschiebt, bis er 10 cm Länge hat (Abb. 5 u. 6).

Die einzelnen Teilstriche werden an der Kapillare mit Tusch bezeichnet. Jeder cm dieser Kapillare entspricht 0·0005 $cm^3$ Inhalt.

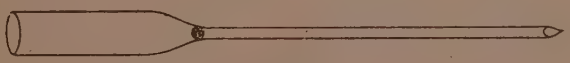


Abb. 5.

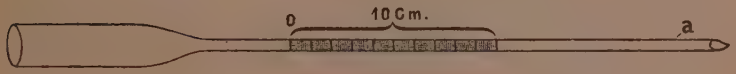



Abb. 6

Mit einem Glasmesser wird die Kapillare bei 0 und a abgeschnitten und man erhält die unmontierte Pipette. Diese wird bei a an einer kleinen Gasflamme (Kleinstellbrenner) zu einer überaus dünnen Kapillare verjüngt (Abb. 7) und mit Siegellack an einem Glasrohr befestigt (Abb. 8).

Abb. 7

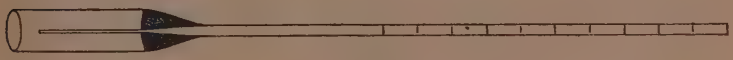


Abb. 8

Die Anfertigung der Titrierpipetten zu 0·0005 $cm^3$ bis 0·100 $cm^3$ erfolgt in ähnlicher Art und zwar zieht man aus dem oben erwähnten Glasrohr Kapillaren von verschiedenem Durchmesser. Mit der geaichten Pipette wird 0·005 $cm^3$ Quecksilber wie oben eingefüllt, jedoch muß hier nicht jeder Teilstrich gleichlang sein, da er ja nur denselben Kubikinhalt besitzen muß. Es wird bei 0 und 1 wieder mit Tusche je ein Punkt fixiert, hierauf der Hg-Faden weitergeschoben bis der Anfang des Fadens bis 1 gelangt, bei 2 wird wieder ein Punkt fixiert usw. (Abb. 9). Die

0·01 $cm^3$ Pipette wird durch Einfüllen von zwei 0·005 $cm^3$ Hg hergestellt, die 0·020 $cm^3$ Pipette durch vier 0·005 $cm^3$ etc. her-

Abb. 9

gestellt. Hauptsache ist, daß alle Titrierpipetten mit ein und derselben geaichten Meßpipette hergestellt werden.

Arbeitsweise:

Auf die Titrierpipette wird eine Gummikappe aufgesetzt (Abb. 10), hernach hebt man die Gummikappe teilweise ab (Abb. 11) um durch das Zusammendrücken dieselbe luftleer zu machen (Abb. 12). Nach dem Loslassen strömt die Luft ganz langsam durch die Pipette in die Gummikappe. Hält man nun die Pippette

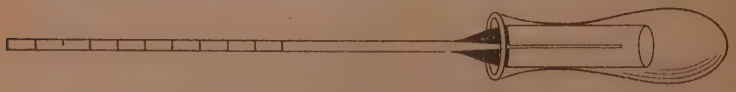


Abb. 10

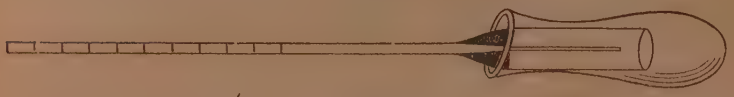


Abb. 11

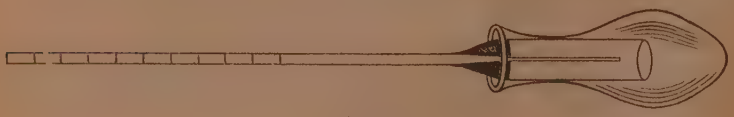


Abb. 12

in eine Flüssigkeit und korrigiert durch Zusammendrücken der Kappe den Zufluß, so kann man mit absoluter Genauigkeit einen Teilstrich Flüssigkeit aufsaugen. Um mehrere Teilstriche aufzusaugen, bringt man zwischen jede Flüssigkeitssäule eine Luftsäule (Abb. 13) die man erhält, indem man die Pipette aus der

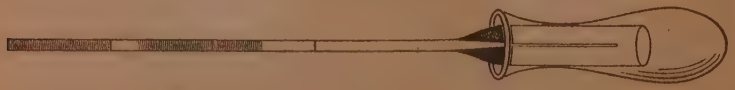


Abb. 13

Flüssigkeit hebt und Luft einströmen läßt. Durch vorsichtiges Zusammenpressen der Gummikappe wird je ein Teilstrich der Flüssigkeit herausgedrückt.

Die Titration wird in folgender Weise durchgeführt. In die Titrierpipette deren Gummikappe zwischen dem Daumen und Zeigefinger liegt, werden einige Teilstriche Titerflüssigkeit, die durch Luftblasen getrennt sind, aufgesaugt. Der zu titrierende und untersuchende Tropfen wird auf einen Objektträger gebracht, ein Tropfen Indikator zugesetzt und ein Teilstrich der Titerflüssigkeit längs eines dünnen Glasstabes der in der linken Hand gehalten wird, zufließen gelassen und mit demselben durchgemischt, hierauf der zweite Teil usw. zugefügt, bis die Reaktion eintritt (Abb. 14).

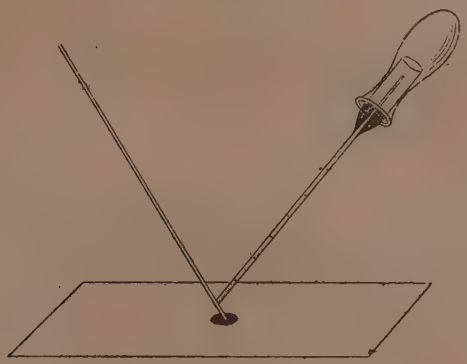


Abb. 14

Titrationen, bei denen Fällung entsteht, z. B. Chloride mit Chromkali als Indikator, werden in Mikroeprouvetten durchgeführt.

## Beispiele.

1. Normallösungen: n/10 HCL gegen n/10 KOH (Indik. Phenolpht.).

   Mittels Bürette 10 $cm^3$ n/10 HCL = 10 $cm^3$ n/10 KOH.
   „ Titrierpipette 0·010 $cm^3$ n/10 HCL = 0·010 $cm^3$ n/10 KOH.
   „ „ 0·010 $cm^3$ n/10 HCL = 0·1005 $cm^3$ n/100 KOH.

2. n 10 Jodlösung gegen n/10 Natriumthiosulfat.
   Bürette 10 $cm^3$ n/10 Jodlösung = 10 $cm^3$ n/10 Natriumthiosulfat.
   Titrierpipette 0·010 $cm^3$ Jodlösung = 0·010 $cm^3$ n/10 „
   „ 0·010 $cm^3$ „ = 0·100 $cm^3$ n/100 „
3. Welchen B$^e$ Grad hat ein Tropfen $H_2SO_4$ der als Rückstand in einer Flasche zurückgeblieben ist.
   Gesamtmenge 0·0325 $cm^3$ Flüssigkeit.
   0·010 $cm^3$ = 0·0625 $cm^3$ n/10 KOH = 30·6 % $H_2SO_4$ entspricht 1·220 sp. G. 26° Be.
4. 0·050 $cm^3$ $AgNO_3$ lösung, wieviel % $AgNO_3$ enthält diese Flüssigkeit?
   0·05 $cm^3$ = 0·0265 $cm^3$ n/10 Rodankalium = 0.0004505 g $AgNO_3$, 100 $cm^3$ = 0·9 g $AgNO_3$.

Tropfengröße von einzelner Büretten und Pipetten.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 $cm^3$ | Bürette | (0·1 | $cm^3$ | geteilt) | ein | Tropfen | = 0·058 $cm^3$ |
| 50 $cm^3$ | „ | (0·1 | „ | „ | „ | „ | = 0·035 $cm^3$ |
| 50 $cm^3$ | „ | (0·01 | „ | „ | „ | „ | = 0·026 $cm^3$ |
| 1 $cm^3$ | Pipette | (0·05 | „ | „ | „ | „ | = 0·092 $cm^3$ |
| 5 $cm^3$ | „ | (0·1 | „ | „ | „ | „ | = 0·105 $cm^3$ |
| 10 $cm^3$ | „ | (0·1 | „ | „ | „ | „ | = 0·172 $cm^3$ |

Wie ersichtlich ist die Tropfengröße bei jeder Bürette bezw. Pipette verschieden, so daß bei Anfertigung dieser auf die Tropfengröße Rücksicht genommen werden sollte.

(Die Apparate stellt auch die Firma Paul Haack, Wien, IX. Garelligasse 4, her.)

---

# Die mikro-maßanalytische Bestimmung des Arsens, Antimons und Eisens.

Von A. Brukl, Wien.

Mitteilung aus dem Laboratorium für analytische Chemie, Technische Hochschule Wien.

Bisher wurde bei quantitativen Mikrobestimmungen das Arsen entweder als Magnesiumpyroarseniat [1]) oder als Arsentrisulfid [2]) ausgewogen; maßanalytisch wurde eine Arseniksäurelösung zur Bestimmung von freiem Jod vorgeschlagen [3]). Es wurde die volu-

[1]) F. Pregl: Die quantitative org. Mikroanalyse. II. Auflage.
[2]) R. Strebinger: Oest. Chem. Ztg. 1918 Nr. 8.
[3]) I. Bang: Mikromethoden zur Blutuntersuchung.

metrische Oxydation des $As^{III}$ zu $As^{V}$ durch eine Jodlösung untersucht und gefunden, daß sie sich bei Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln vorzüglich für eine Mikrobestimmung des Arsens eignet.

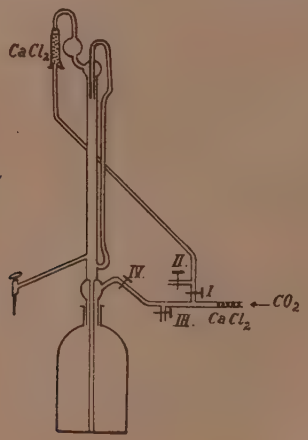
Es ist bekannt, daß verdünnte Jodlösungen $\left(\text{etwa } \frac{n}{100}\right)$ ihren Jodgehalt nach einiger Zeit ändern; ich stellte $\frac{n}{500}$ Lösungen her und konnte beobachten, daß sich erst nach einem Tage der Titer merklich änderte, vorausgesetzt, daß doppelt dest. Wasser verwendet wurde. Durch entsprechendes Verdünnen einer genau gestellten $\frac{n}{10}$ Lösung erhält man diese Mikromaßflüssigkeit und Versuche mit Arseniksäurelösungen von bekanntem Gehalt beweisen, daß der errechnete Jodtiter auch wirklich vorhanden ist. Als Indikator eignet sich eine auf bekannte Art hergestellte Stärkelösung. Bei stark verdünnten Maßflüssigkeiten reagiert der Indikator nicht gleich auf die ersten Tropfen, da sehr geringe Mengen jodverbindender Substanzen vorhanden sind. Desgleichen muß das Natriumbikarbonat geprüft werden. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, versetzt man eine gesättigte Natriumbikarbonatlösung mit genügend Stärkekleister und gibt soviel Tropfen der Jodlösung hinzu, bis eine deutliche Blaufärbung eintritt. Nun muß man noch die ursprüngliche Blaufärbung am Ende der Titration erhalten, um richtige Resultate zu erzielen. Zu diesem Zwecke gibt man gleiche Mengen dieser Stammlösung in zwei Porzellanschalen, dem Inhalt der einen wird die Arseniksäurelösung zugefügt, und dann titriert, die zweite dient zum Farbenvergleich. Da zum richtigen Farbenvergleich gleiche Flüssigkeitsmengen notwendig sind, so setzt man das Volumen der Arseniksäurelösung und das der zur Oxydation notwendigen Jodlösung an dest. Wasser der Vergleichsschale zu. Falls man übertitriert hat, kann der Mehrverbrauch durch eine gestellte Arseniksäurelösung bestimmt werden.

| gefunden | berechnet | Fehler |
|---|---|---|
| 1,040 mg | 1,038 mg | + 0,002 mg |
| 1,037 „ | | — 0,001 „ |
| 0,204 „ | 0,207 mg | — 0,003 „ |
| 0,211 „ | | + 0,004 „ |
| 0,0231 „ | 0,0208 mg | + 0,003 „ |
| 0,0206 „ | | — 0,0002 „ |

Die Titration des Antimons ist der Arsenbestimmung ganz ähnlich, nur muß die Weinsäure auf jodbindende Substanzen untersucht werden.

| gefunden | berechnet | Fehler |
|---|---|---|
| 0,837 mg | 0,8358 mg | + 0,002 mg |
| 0,838 „ | | + 0,003 „ |
| 0,0853 „ | 0,0836 mg | + 0,002 „ |
| 0,082 „ | | — 0,001 „ |

Für die mikromaßanalytische Bestimmung des Eisens eignet sich Kaliumpermanganat schlecht, da der Endpunkt nicht scharf genug erkannt werden kann. Von den Reduktionsmethoden ist nur die mit Titantrichlorid anwendbar, da sie hinreichend genau und einen guten Indikator besitzt. Der Nachteil, daß das Titantrichlorid




bald den Titer ändert und unter Kohlendioxydabschluß zu halten ist, wird durch die leichte Ausführung der Titration wett gemacht. Eine automatische Mikrobürette füllt man mit sauerstofffreiem Wasser, das stark mit Salzsäure angesäuert ist, ganz an, gibt 2 ccm pro l eines käuflichen 15% Titantrichlorid hinzu und verbindet die Bürette durch 2 Dreiwegstücke mit einem luftfreien

Kohlensäurekipp derart, daß das eine Stück das Hinaufdrücken der Flüssigkeit in die Meßröhre, das andere Stück bei der Titration den Flüssigkeitsabschluß gestattet. Die dritten Schenkel der beiden Dreiwegstücke dienen zum Druckausgleich und werden mit Quetschhähnen geschlossen.

Arbeitsvorgang bei der Titration:

Man füllt die Meßröhre, indem man die Kohlensäure durch den Hahn IV in die Vorratsflasche eintreten läßt und hiedurch die Flüssigkeit hinaufdrückt, Hahn II ist offen und gestattet den Austritt des verdrängten Gases. Hahn I und III ist geschlossen. Ist nun die Bürette gefüllt, so schließt man II, öffnet I, lüftet kurz zum Druckausgleich in der Vorratsflasche Hahn III, schließt gleichzeitig IV und kann zur Titration ablesen.

Nach dem Ansetzen der Maßflüssigkeit in der Vorratsflasche verdrängt man die Luft aus der Apparatur durch Kohlensäure; nach 1—2 Tagen sind die Spuren von Sauerstoff aufgebraucht und der Titer ändert sich nur mehr langsam. Trotzdem ist es aber notwendig vor jeder Bestimmung den Titer durch eine Ferrichloridlösung von bekanntem Gehalt nachzuprüfen. Man titriert in der Kälte, in salzsaurer Lösung, Indikator Rhodankali, bis zum Farbenumschlag „eben farblos". Am besten eignet sich eine Porzellanschale und man rührt mit einem Glasstab häufig um. Bei den Titrationen verwende man gleiche Mengen vom Indikator und halte gleiche Volumina ein. Ein Ueberschuß an Titantrichlorid kann mit Ferrichlorid zurücktitriert werden.

| gefunden | berechnet | Fehler |
|---|---|---|
| 0,514 mg | 0,510 mg | + 0,004 mg |
| 0,510 „ | | + 0 „ |
| 0,052 „ | 0,051 mg | + 0,001 „ |
| 0,053 „ | | + 0,002 „ |
| 0,00505 „ | 0,005 mg | — 0,00005 „ |
| 0,0045 „ | | — 0,001 „ |

Sämtliche Titrationen wurden mit einer automatischen Glashahn-Mikro-Bürette durchgeführt.

# Zur Mikro-Schwefelbestimmung.

Von R. Strebinger.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für analytische Chemie Technische Hochschule Wien).

Anläßlich einer Mitteilung von O. Wagner[1]), die Filtration des Bariumsulfatniederschlages nicht im Mikro-Neubauertiegel sondern in einem Pregel'schen Halogen-Filterröhrchen aus Quarz vorzunehmen, möchte ich meine diesbezüglichen Erfahrungen mitteilen. Quarzfilterröhrchen habe ich bereits vor Jahren zur Filtration einer Reihe von Niederschlägen[2]) mit bestem Erfolge verwendet. Auch ich versuchte damals $SO_4''$ zu bestimmen, doch fielen diese Versuche negativ aus. Trotz Anwendung sehr englumiger Heberröhrchen gelang es nur sehr schwer und mit großem Zeitaufwand den Bariumsulfatniederschlag ins Quarzfilterröhrchen zu bringen, überdies fielen alle Resultate zu hoch aus. Der Grund dafür ist sicher darin zu suchen, daß der Bariumsulfatniederschlag Bariumchlorid enthält, das nur durch Glühen des Niederschlages und nachheriges Waschen zu entfernen ist, ein Umstand, der eben auch schon Pregl[3]) veranlaßt hat, die Filtration im Neubauertiegel vorzunehmen. Auch das Erhitzen im Porzellanrohr und nachheriges Waschen hatte damals nicht den gewünschten Erfolg.

Zur Anwendung der Quarzfilterröhrchen möchte ich noch erwähnen, daß nicht alle brauchbar waren so hatte ich zwei Röhrchen, bei denen ich keine Gewichtskonstanz erzielen konnte, obwohl dieselben bei der gleichen Firma bezogen wurden. Die Ursache konnte ich nicht ergründen, nehme jedoch an, daß vielleicht elektrische Ladungen, bedingt durch eine Verschiedenheit der Oberfläche schuldtragend waren.

---

[1]) O. Wagner: Zeitschr. f. angew. Chemie 36, 494 1923.

[2]) R. Strebinger: Oest. Chem. Ztg. 1918.

[3]) F. Pregl: Die quant. org. Mikroanalyse. J. Springer, Berlin.

# Referate.

**E. Schulek:** Über die jodometische Bestimmung geringer Mengen Cyanide und Thiocyanate. Zeitschr. f. anal. Chemie 62, 337, 1923.

Die Bestimmung beruht auf der Bildung von Bromcyan aus CN′ und CNS′-Jon gemäß:

$$HCN + Br_2 = CNBr + HBr, \text{ bezw.}$$
$$HCNS + 4\,Br_2 + 4\,H_2O = CNBr + 7\,HBr + H_2SO_4.$$

Das so entstandene CNBr reagiert mit J′-Jon in saurer Lösung quantitativ nach: $CNBr + 2\,HJ = HCN + HBr + J_2$ und läßt durch Messung des freigemachten Jods mit $Na_2\,S_2\,O_3$ die Menge vorhandenen Cyanids und Thiocyanids feststellen.

Die CNBr-Bildung erfolgt in gut verschließbaren Glasflaschen durch tropfenweises Zufließenlassen von Bromwasser in die mit 20% iger Phosphorsäure angesäuerten Probeflüssigkeit. Ein Bromüberschuß wird durch Zusatz von 5% igem Phenol unter Bildung vom Bromphenol gebunden, welches aus J′-Jon kein Jod mehr in Freiheit setzen kann, während das von CNBr freigemachte Jod unter den Versuchsbedingungen auf Phenol nicht einwirkt.

Zur Trennung von CN′ und CNS′ empfiehlt der Verfasser die Destillation mit Borsäure. Während Borsäure auf Rhodanide nicht einwirkt, macht sie aus Cyaniden Blausäure frei, welche mit den Wasserdämpfen übergeht und aufgefangen werden kann. Mit Hilfe der hier beschriebenen Methode ist es dann möglich, im Destillat und im Rückstand CN′ und CNS′ Jon zu bestimmen.

Das neue jodometische Verfahren, für welches zahlreiche Beleganalysen angeführt werden, hat gegenüber den bisherigen den Vorzug, daß die Gegenwart von reduzierenden Stoffen, wie Sulfiden, Sulfaten und Thiosulfaten sowie Chloride und Bromide nicht stören; es gestattet auch den Nachweis von 0,1 mg HCN neben der 500 fachen Menge HCNS, und dürfte sich für toxikologische Untersuchungen eignen.

**L. Rosenthaler u. K. Seiler, Bern:** Über eine mikrochem. Bestimmung der Blausäure. Zeitschr. f. anal. Chemie 62 388, 1923.

Die maßanalitische Bestimmung von Blausäurespuren in Pflanzendestillaten erfolgt durch Messung des Jodverbrauches gemäß der reversiblen Umsetzung:

$HCN + J_2 \rightleftarrows CNJ + HJ$, die vollständig verläuft, wenn die gebildete HJ-Säure neutralisiert wird. (Siehe auch J. M. Kolthoff, Z. f. anal. Ch. 57, 12, 1918).

Die Vf. verwenden dazu eine gesättigte Lösung von $CaCO_3$ und als Maßflüssigkeit eine $\frac{n}{1000}$-Jodlösung. Der Endpunkt der Titration wird durch die Färbung von reinem Petroläther festgestellt. Die Resultate mit Hilfe dieser Methode sind nach den Beleganalysen durchaus zufriedenstellend.

**St. Gadient:** Über Mikrobestimmungen des Magnesiums. Helvetica Chimica Acta. VI, 729, 1923.

Nach einer Besprechung der gravimetrischen, kolorimetrischen und nephelometrischen Mikromethoden von A. Hirth (C. R. Soc. Biol. 88, 460, 1923), B. Kramer und F. Tisdall (Journ. of biol. Chem. 43, 223, 1922) sowie Denis (Journ. of biol. Chem. 41, 363, 1920) weist der Verf. auf die kolorimetische $P_2O_5$-Bestimmungsmethode von Bell und Doisy (Journ. of biol. Chem. 44, 55, 1920) hin, welche darauf beruht, daß $P_2O_5$ mit einem entsprechenden Gemisch von Molybdänsäure, Hydrochinon und Karbonat-Sulfitlösung eine Blaufärbung (Bildung niederer Mo-Oxyde) liefert, die im Kolorimeter messend verfolgt werden kann. Diese Farbreaktion kann auch zur mikrochemischen Bestimmung von Mg verwendet werden, wenn formelreines $Mg\,MH_4\,PO_4$ erzeugt wird. Dies ist von F. S. Hammet und E. T. Adams (Journ. of biol. Chem. 52, 211, 1922) sowie von A. P. Briggs (Journ. of biol. Chem. 52, 349, 1922) und H. Denis (Journ. of biol. Chem. 52, 411, 1922) versucht worden und Verf. gibt eine vereinfachte Methode an, deren Brauchbarkeit mit Analysenresultaten belegt wird. Mit Hilfe seiner Methode ließ sich feststellen, daß mit Zunahme von Mg-Jonen durch Injektion mit Mg-Salzen die Konzentration an Ca-Jonen im Blute abnimmt, während die H-Jon-Konzentration zunimmt.

F. Feigl.

**O. Gerngroß u. W. E. Schaefen:** Die Mikro-Kjeldahl-Methode bei gerbereitechnischen und ähnlichen Untersuchungen eiweißverarbeitenden Industrien. Zeitschr. f. angewandte Chemie 36, 391, 1923.

Die Verfasser ziehen eine Parallele zwischen Makro- und Mikrokjeldahl-Methode, die sehr zu Gunsten letzterer ausfällt. Es wird eine Modifikation der J. Bang'schen Apparatur beschrieben, die sich den Verfassern besonders bewährt hat. Ausführliche Beschreibung der experimentellen Bedingungen und reichliches Material an Beleganalysen.

**A. Friedrich, Wien:** Ein Beitrag zur Durchführung der quantitativen mikroanalytischen Kohlen-Wasserstoffbestimmung nach Fritz Pregl. Zeitschr. f. angewandte Chemie 36, 481, 1923.

Erfahrungen hinsichtlich Schlauchmaterial und verunreinigten Sauerstoff als Fehlerquellen und Ratschläge zu ihrer Verhütung.

**William Küster u. Wilhelm Maag, Stuttgart:** Über die Bestimmung der Methyls neben Aethyl auf mikrochemischem Wege. Zeitschr. f. physiol. Chemie 127, 190, 1923.

Die Willstätter'sche Methode der Bestimmung von Methoxyl- neben Aethoxylgruppen — Einleiten des Gemisches von Methyljodid und Aethyljodid in alkohol. Trimethylaminlösung und direkte Wägung des in Alkohol unlöslichen Tetramethylammoniumjodids, bezw. leichtlöslichen Tetraaethylammoniumjodids — erwies sich als Mikromethode nicht ohne weiteres brauchbar. Die Verfasser führen daher die organischen Jodide in Jodsilben über, wobei zwecks quantitativer Absorption durch die Trimethylaminlösung eine Modifizierung der gewöhnlichen Pregl'schen Methoxylapparatur erforderlich ist. Auch ein Mikroverfahren zur Bestimmung der Methoxyl- und Aethoxylgruppen bei Gegenwart von Alkylimidgruppen wird angegeben.

**K. Rast, Würzburg:** Zwei neuere Mikromethoden der Molekulargewichtsbestimmung. Zeitschr. f. physiol. Chemie 126, 100, 1923.

A. Verbesserte Baryer'sche Methode. Durch Verwendung eines einzigen langen Tropfens statt mehrerer kleiner wird die

Baryer'sche Methode hinsichtlich Genauigkeit und Leichtigkeit der Ausführung vereinfacht. Die Fehlergrenze wird bis auf 1%, die Konzentration bis n 100 herabgesetzt. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden.

B. Camphermethode. Beruht auf der abnorm großen Gefrierpunktsdepression des Camphers, nämlich 40° für ein Mol im Kilogramm. Man schmilzt einige Milligramme Substanz mit der 10—20fachen Menge Campher und nimmt davon den Schmelzpunkt.

E. Philippi.

---

## Bücherschau.

**Mayrhofer Adolf** Dr. phil. et Mr. pharm.: Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte. Die offizinellen anorganischen und organischen Säuren und ihre Salze.

**Urban & Schwarzenberg**, Berlin—Wien 1923, S. 285.

Das Buch bietet neben vielen zum Teil bisher unveröffentlichten Untersuchungen des Vf. eine Zusammenstellung und Kritik der bisher erschienenen wichtigsten Arbeiten über die Mikrochemie der offizinellen anorganischen und organischen Säuren und ihrer Salze. Zunächst werden die Reagentien, die sehr einfach gehaltene Apparatur und die allgemeinen mikrochemischen Methoden besprochen. Im speziellen Teil sind die pharmazeutisch wichtigen Metalle und Metalloide sowie ihre Verbindungen, ferner die organischen Säuren und ihre Salze unter Angabe der Identitäts- und Reinheitsprüfung in alphabetischer Ordnung angeführt. Der Erkennung unbekannter Körper dienen Tafeln, die das Verhalten der einzelnen Substanzen bei verschiedenen Operationen übersichtlich wiedergeben. Zur Untersuchung von Gemischen ist ein Analysengang angegeben. Der Nachweis geringer Mengen von Arzneimitteln und Giften läßt sich rasch und sicher durch Bestimmung des Sublimations- und Schmelzpunktes in dem vom Vf. angegebenen Apparat bewerkstelligen. Eine Ausdehnung dieser Methode auf weitere Präparate in dem im Vorworte angekündigten zweiten Teil (Organische Verbindungen) wäre sehr wünschenswert.

Das Buch wird auch auf anderen Gebieten als dem der Pharmazie mit Vorteil gebraucht werden können.

O. Dafert.

Herausgeber und verantwortl. Redakteur: Ing J. HELLMANN, Wien, XIX. Eroicagasse Nr. 19.
Buchdruckerei STEPHAN SZABO (verantwortl. Stephan Szabo), Wien, II. Leopoldsgasse Nr. 1.
Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse Nr. 21.